



TITLE:

与えられた相互作用(Lennard-Jonesポテンシアル,及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシアル)をもつ系と理想三相モデルの系との関係

AUTHOR(S):

樋渡, 保秋

CITATION:

樋渡, 保秋. 与えられた相互作用(Lennard-Jonesポテンシアル,及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシアル)をもつ系と理想三相モデルの系との関係. 物性研究 1972, 18(6): 350-368

ISSUE DATE:

1972-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88518>

RIGHT:

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシアル,
及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオン
ポテンシアル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

金沢大・理 樋 渡 保 秋

(8 月 1 6 日 受 理)

§1. はじめに

我々は既に金属と非金属のいくつかの物理的性質の違いを, 第零近似に於て, 統一的にとらえるモデルとして, 次のようなポテンシアルをもつ古典粒子系を考えた。(理想三相モデル)^{1) ~ 3)}

$$\phi_I(r) = Cr^{-n} - \alpha r^3 \exp(-r/r) \quad (1-1)$$

($C > 0$, $\alpha \geq 0$, $n > 3$, $r \rightarrow 0+$)

それによると, 金属, 非金属の物理的性質の質的な相違^{注1)}は, このモデルの範囲内で, 前者 ($n \sim 5$) は後者 ($n \sim 15$) に比してコアが著しくソフトであることによっている。この結果は, 融解温度 T_m と融解体積 V_m の間の関係 (いわゆる Krant-Kennedy プロット⁴⁾), あるいは $0^\circ K$ の固体の実験値 (比容積, 凝集エネルギー, 圧縮率) を用いて得られたものである。ここでの目的は, 金属, 非金属に対するより現実的なモデル (Lennard-Jones potential, effective ion-ion interaction) とこの理想三相モデルの関係を考慮することであり, これらのモデルと「等価な」理想三相モデルを求めることから上と同じような結果が得られることを示す。

注 1) 一般に金属は非金属に比べて

- (1) 凝集エネルギーを単位にして計った融解温度が低い。
- (2) 融解に際しての体積変化の割合, エントロピーの変化が小さい。
- (3) 体積変化 (率) に伴う融解温度の変化は小さい。(主としてアルカリ, アルカリ土類金属)

又 (1) と共に, 凝集エネルギーを単位にして計った臨界温度は, 金属の方が大きいことから, 金属の liquid range は非金属のそれに比べて長い。

理想三相モデル (1-1) は斥力をあらわすソフト・コアと引力をあらわす Kac ポテンシアル⁵⁾ の和とから成り立っている。一方非金属物質 (特にアルゴンについてよく調べられている) に対する対ポテンシアルとしては, Lennard-Jones ポテンシアル

$$\phi_{L-J} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1-2)$$

がよいとされている。又最近金属についても, 電子-イオン間の相互作用を摂動的に取り扱い, 擬ポテンシアル⁶⁾ (モデルポテンシアル) を用いて, イオン-イオン間に働く有効イオン-イオン対ポテンシアル ϕ_p が求められ, それに基づいた金属 (Na) の融解理論もつくられている。⁷⁾

ところで (1-1) は ϕ_{L-J} と ϕ_p と対ポテンシアルそのままの形はあまりよく似ていない。それは (1-1) の引力部分 (Kac ポテンシアル) の相互作用の range が無限に長いことを考えれば明らかである。しかしながら, 対ポテンシアルのこのような相違が系のマクロな性質に直ちに反映するかどうかは疑問である。(ここでは, 固相, 液相のような密な状態のみを考えている。) Schiff の解析⁸⁾ はこの点に関する一つの否定的な解答として注目される。つまり彼の解析によれば, 液体の構造因子 (二体分布関数の Fourier 変換したもの) の第1ピークと第2ピークの比は対ポテンシアルのコアがソフトであるか, ハードであるかに若干依存するが, 対ポテンシアルが long range であるか short range であるかにはほとんど依存しないとしている。

ここでは話を簡単にして, $T=0$ の固体を考える。

一粒子がまわりの全ての粒子から受ける相互作用エネルギーの $1/2$ が丁度一粒子当りの平均のエネルギー W であるから,

$$\begin{aligned} W_I &= \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_I(r_{ij}) \\ &= \frac{1}{2} C C_n d^{-n} - 4\pi \alpha \ell_i d^{-3} \end{aligned} \quad (1-3)$$

となる。ここで, $\sum_{j(\neq i)}$ は i (reference particle) を除く全ての粒子 j について和をとることを意味する。又 d は最近接原子間距離, C_n は結晶構造と n の値による定数, ℓ_i は $v = d^3/\ell_i$ により定義される定数である。同様に ϕ_{L-J} , ϕ_p から, W_{L-J} , W_p をつくと,

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシャル, 及び擬ポテンシャル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシャル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

$$W_{L-J} = \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{L-J}(r_{ij}) \quad (1-4)$$

$$W_p = \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_p(r_{ij}) \quad (1-5)$$

となる。 W_I は W_{L-J} , W_p と同じく, d の関数として $\min.$ をもつ。又パラメーターの与え方によっては, W_I は W_{L-J} , W_p とよく似かよった形をとることが出来る。事実, W の比容積 v についての一, 二階微分が圧力, 圧縮率に関連するから, 任意の d でエネルギー, 圧力, 圧縮率を Lennard-Jones (or ϕ_p) のそれらと一致させるように, パラメーター n, C, α を決めることにすれば, 部分的な d の領域毎に (1-3) ~ (1-5) は一致する。(少くとも 2 階の微係数までは)

こうして得られた n, C, α はもはや定数ではなく, d の値に依存するようになるだろうから, 厳密には, エネルギーの微分 (d に関する) を計算するとき, パラメーター自身の微分も考慮しなければならない。しかしここでは, それを無視した。(これは iteration process の第 1 段階で切ったことに相当する。)

このように, 一般の与えられた相互作用をもつ系のマクロな性質を理想三相モデルで近似して理解しようとする立場は剛体球モデルによるそれ^{9)~12)} と類似であり, いわばその拡張である。ところで剛体球モデルが理想物質としてよく用いられる理由は, モデルの簡潔さはいうまでもないが, Alder 達の計算機シミュレーションによる精力的な研究¹³⁾ によって, 状態方程式をはじめ, 分布関数, 拡散, 粘性等実に広範囲にわたってこのモデルが調べ上げられたことにあるように思える。しかし, 剛体球モデルは現実の物質からはあまりにも理想化されすぎているように思えるし, 最近 Hoover 達^{14)~15)} によって soft-core model の計算機実験が行われ, 状態方程式, その他が調べられたこと, 又我々によって拡散係数等 Dynamical な性質も調べられている¹⁶⁾ こと等からいって, より現実的と思われ soft-core model を現実の物質を理解する出発点としてとる方が好ましいと思う。

このような立場の一環として, ここでは, 先にのべた方法を用いて, §2 では Lennard-Jones ポテンシャルを相互作用にもつ系の reference system としての理想三相モデルを, §3 では, 擬ポテンシャル理論に基づく (イオン) + (電子) 系の reference system としての理想三相モデルを調べる。最後に §4 では, §2, 3 で得られた結果を考察する。又擬ポテンシャル・モデルの実際の金属への適用の限界についても簡単に

§2. Lennard-Jones system と ideal three-phase model

先ず最初にこの節では、非金属物質に対してよく用いられる Lennard-Jones ポテンシャルを相互作用にもつ系をとり上げ、§1 でのべた方法から、それに“等価”な理想三相モデルを求める。

(1-2) を (1-4) に代入すると、

$$W_{L-J} = 2\epsilon \left[C_{12} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - C_6 \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (2-1)$$

を得る。ここに C_{12} , C_6 は正の定数で、結晶構造が fcc のとき次式によって与えられる。¹⁷⁾

$$C_{12} = 12.13, \quad C_6 = 14.45 \quad (2-2)$$

各々の系の圧力 P_i ($i = L-J, I$), 圧縮率 B_i は次式によって定義される。

$$P_i = - \frac{\partial W_i}{\partial v} = - \frac{\ell_i}{3d^2} \frac{\partial W_i}{\partial d} \quad (2-3)$$

$$B_i = - \frac{\partial P_i}{\partial v} = \frac{d}{3} \frac{\partial P_i}{\partial d} \quad (2-4)$$

$$(i = I, L-J)$$

(1-3), (2-1), (2-3), (2-4) から, Lennard-Jones system に“等価”(近似的にである。以下この言葉はこの意味で用いる。)な理想三相モデルの三つのパラメーターは任意の d に対して次式で与えられる。

$$2x^{-6} \{ C_{12}x^{-6} - C_6 \} = -Ax^{-3} + \Gamma x^{-n} \quad (2-5)$$

$$12x^{-7} \{ C_6 - 2C_{12}x^{-6} \} = 3Ax^{-4} - n\Gamma x^{-n-1} \quad (2-6)$$

$$12x^{-8} \{ -7C_6 + 26C_{12}x^{-6} \} = -12Ax^{-5} + n(n+1)\Gamma x^{-n-2} \quad (2-7)$$

ただし、

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシアル, 及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシアル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

$$\left. \begin{aligned} x &= d/\sigma \\ A &= 4\pi d \ell_i / \epsilon \sigma^3 \\ \Gamma &= CC_n / 2\epsilon \sigma^n \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

である。(2-5)~(2-7)の解は容易に求まり,

$$n = 6 + 18 / \{ 3 - (C_6/C_{12}) x^6 \} \quad (2-9)$$

$$\Gamma = 6 \{ C_6 x^{n-6} - 3 C_{12} x^{n-12} \} / (3-n) \quad (2-10)$$

$$A = 2 \{ (6-n) C_6 x^{-3} - (12-n) C_{12} x^{-9} \} / (3-n) \quad (2-11)$$

となる。この内最も興味のあるパラメーター n について少し詳しく論ずる。(2-9)の n の値を $x (=d/\sigma)$ の関数としてプロットすると第1図のようになる。図中に示されている x_0 , x_1 は(2-1)の W_{L-J} が min. 及び node をもつところの値である。(2-2)の値を用いると, それらは, それぞれ

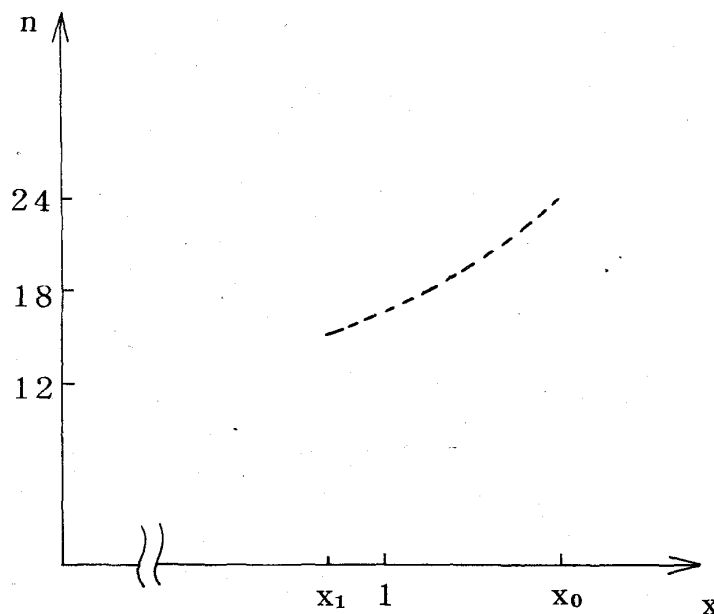


図1 Lennard-Jones ポテンシアル(6-12) に“等価”な理想三相モデルの n の値。“等価”の意味については本文参照。

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \sqrt[6]{\frac{C_{12}}{C_6}} = 0.971 \\ x_0 &= \sqrt[6]{\frac{2C_{12}}{C_6}} = 1.09 \end{aligned} \right\} \quad (2-12)$$

によって与えられる。今 $P \geq 0$ だから $x \leq x_0$ であり、それ程高くない圧力領域を考えると、 x は x_0 とそれ程違わないから $15 \leq n \leq 24$ 位となる。このように n の値は x の値に若干依存するので、これ以上詳しい議論をする場合にはパラメーターの v に関する微分を考慮する必要があるが生じる。ここではこれ以上立入らないことにして、ここで得られた n の値は、以前に不活性ガス物質の融解及び、 0°K の固体の実測値から解析して得られた値とほぼ一致しているということのみを記するにとどめる。

§3. 擬ポテンシャル理論に基づいた(電子)+(イオン)系と理想三相モデル

最近、金属内の電子-イオン間に働く相互作用を擬ポテンシャル(モデルポテンシャル)として取り扱う方法が成功を納めているようである。それによると、摂動論の2次まで考慮すると、(電子)+(イオン)系の全エネルギー W_P は(一原子当たり)

$$W_P = Zu_{el} + \frac{N}{V} Z\beta(0) + u_{Mad} + u_{BS} \quad (3-1)$$

となる。ただし Z は価電で、 u_{el} は1電子当りの電子ガスのエネルギーであって、ここでは、Nozieres-Pinesの公式 $u_{el} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - (0.115 - 0.031 \ln r_s)$ を用いた。但し r_s は数密度 $\rho (= \frac{N}{V})$ 、価電 Z を用いて、 $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = (\rho Z)^{-1}$ によって定義されている。又 u_{Mad} 、 u_{BS} はそれぞれ Madelung エネルギー、バンド・エネルギーといわれているものであって次式で定義される。

$$u_{Mad} = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{8\pi Z^2}{V q^2} \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3-2)$$

$$u_{BS} = \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3-3)$$

ここに、 $v_i(q)$ は電子-イオン間に働く擬ポテンシャルの Fourier 変換、 $\beta(q)$ はそれを

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシャル, 及び擬ポテンシャル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシャル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

用いて,

$$v_i(q) = -\frac{8\pi Z}{q^2} + \beta(q) \quad (3-4)$$

で定義される。擬ポテンシャル $v_i(q)$ を第1原理から導くことは一般に容易ではないので、それに対しては、モデルポテンシャルがよく用いられる。ここでは Ashcroft⁸⁾ の empty core

$$v_i(q) = -\frac{8\pi Z}{q^2} \cos q r_c \quad (3-5)$$

を用いて計算した。尚この節では全て、原子単位系 ($\hbar = 2m = e^2/2 = 1$) を用いている。

(3-3) 式にあらわれる $\epsilon(q)$ は電子ガスの screening function といわれるもので、それに対しては多くの計算があるが、ここでは Kleinman の公式⁹⁾ を用いた。(3-1) ~ (3-3) から W_p はイオンの配置によらない部分 (W_0 とする) とイオンの配置による部分 (W_s とする) から成り立っていることが分る。従って

$$W_p = W_0 + W_s \quad (3-6)$$

とかける。イオン-イオン間の有効対ポテンシャルを $\phi_p(R_{ij})$ とすると、 W_s を用いて

$$W_s = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \phi_p(R_{ij}) \quad (3-7)$$

によって定義される。ここでは ϕ_p 自身についての議論は行わない。

ところで (3-1) を (3-6) のように2つの部分に分けるときに任意性が生じる。

Stroud-Ashcroft はそれらを

$$W_0 = Z u_{el} + \frac{N}{V} Z \beta(0) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \quad (3-8)$$

$$W_s = u_{Mad} + \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \sum_{i \neq j} e^{iq \cdot (R_i - R_j)} \quad (3-9)$$

と選んでいる。一方 Hasegawa-Watabe は (3-9) の q についての和を $q=0$ も含め

るように W_s を定義し、その結果

$$W_0 = Z u_{el} + \frac{N}{V} Z \beta(0) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \\ - \frac{N-1}{2V} \lim_{q \rightarrow 0} \left[\frac{8\pi Z^2}{q^2} + \frac{q^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \right] \quad (3-10)$$

$$W_s = \frac{1}{2N} \sum_q \left[\frac{8\pi Z^2}{V q^2} + \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 \right] \sum_{i \neq j} e^{i q \cdot (R_i - R_j)} \quad (3-11)$$

ととっている。二つの定義による違いは、 ϕ_p については無視出来る程小さい ($\sim 0(\frac{1}{V})$) が、 W_s については大きい。ここでは両方の定義を用いて話をすすめる。

さて (3-1) に等価な理想三相モデルを考える。そのやり方は §2 の場合と同じであるが、今の場合は、イオンの配置によらない項 W_0 がある点だけが、§2 の場合と異っている。そこで一つの方法は、イオンの配置による部分 W_s とイオンの配置によらない部分 W_0 とを別個に取り扱う方法である。そしてイオンの配置による部分は §2 と全く同じ方法を用い、イオンの配置によらない部分は、理想三相モデルのわく内では、その性格からして、 $W_0 = -4\pi\alpha_0 v^{-1}$ とおくことにする。 W_s から、部分的な圧力 P_s 、圧縮率 B_s を次式で定義する。

$$P_s = - \frac{\ell_i}{3d^2} \frac{\partial W_s}{\partial d} \quad (3-12)$$

$$B_s = \frac{d}{3} \frac{\partial P_s}{\partial d} \quad (3-13)$$

§3 と同じようにして、理想三相モデルのパラメーター n , C , α を次式から求めることにする。

$$W_s = \frac{1}{2} C C_n d^{-n} - 4\pi\alpha_s v^{-1} \quad (3-14)$$

$$P_s = -4\pi\alpha_s v^{-2} + \frac{n C C_n}{6} v^{-1} d^{-n} \quad (3-15)$$

$$B_s = -8\pi\alpha_s v^{-2} + \frac{n(n+3) C C_n}{18} v^{-1} d^{-n} \quad (3-16)$$

与えられた相互作用(Lennard-Jones ポテンシャル, 及び擬ポテンシャル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシャル)をもつ系と理想三相モデルの系との関係

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_s \quad (3-17)$$

W_s, P_s, B_s を既知の量とすれば, n, C, α_s は (3-14) ~ (3-16) から,

$$n = (B_s - 2P_s) / (P_s / 3 - v^{-1} W_s / 3) \quad (3-18)$$

$$CC_n = (2W_s + 8\pi\alpha_s v^{-1}) d^{-n} \quad (3-19)$$

$$\alpha_s = \{ (n+3) P_s / 3 - B_s \} / 4\pi v^{-2} \{ 2 - (n+3) / 3 \} \quad (3-20)$$

によって与えられる。又先の定義から

$$\alpha_0 = -v W_0 / 4\pi \quad (3-21)$$

$$\alpha = \alpha_s + \alpha_0 \quad (3-22)$$

である。(3-5) の r_c として第1表の値²⁰⁾ を用い, 又 $\beta(0)$ としては (3-4), (3-5) から得られる関係 $\beta(0) = 4\pi Z r_c^2$ を用いないで, Ashcroft and Langreth²⁰⁾ の行ったように, stability 条件 ($P=0$) から決めた値を用いた。以上の事を用いて, 種々の r_s における W_s, P_s, B_s 等を計算し, (3-18) ~ (3-21) から, n, C, α_i ($i=s, 0$) を求めた。計算の結果は第2~8表にまとめた。 p は示された r_s の値に於ける全圧 ($=P_0 + P_s$) である。尚, 表中 I と記してあるのが, W_s に対して, Hasegawa-Watabe の定義を用いて得られたものであり, II と記してあるのが, 同じく Stroud-Ashcroft の定義に従って得られたものである。これらの結果は, 擬ポテンシャル理論にもとづいて得られる有効対ポテンシャルが, アルカリ金属に対しては, ソフトであることを示している。(IIの方が, n の値は若干大きい, ここで取り扱った近似の程度が

表1 計算に用いた r_c の値

	$r_c^a)$ (a. u.)
Na	1.67
K	2.14
Rb	2.61
Cs	2.93
Zn	1.27
Al	1.12
Pb	1.12

a) From table 1 of Ref. (20)

表 2 Na

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (R_y \times (\text{a.u.})^3)$		$CC_n (R_y \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
3.93	0	4.5	6.7 ₄	1.389 9.68	4.109 5.74	0.9514×10^3	2.154×10^4
3.77	9.8	4.3	5.9 ₄	1.669 8.65	4.288 4.71	0.7943	0.6114
3.62	25.4	4.1 ₅	5.3 ₆	1.994 7.72	4.509 3.75	0.6895	0.2667
3.46	50.0	4.3 ₃	4.9 ₅	2.336 6.86	4.773 2.86	0.6262	0.1542
3.30	88.5	3.9	4.6	2.776 6.06	5.108 2.04	0.5772	0.1035

表 3 K

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (R_y \times (\text{a.u.})^3)$		$CC_n (R_y \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
4.86	0	5.3	9.6 ₄	0.6604 15.6	5.899 9.08	0.7109×10^4	0.1573×10^8
4.66	4.6	5.0	7.8	0.9702 14.0	6.088 7.43	0.4521	0.4342×10^6
4.47	12.0	4.8	6.7	1.298 12.6	6.323 5.89	0.3266	0.5913×10^5
4.28	24.0	4.6	5.9 ₄	1.680 11.2	6.615 4.48	0.2492	0.1658×10^5
4.08	42.8	4.4	5.4	2.194 9.92	6.997 3.16	0.1926	0.6687×10^4

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシャル, 及び擬ポテンシャル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシャル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

表 4 Rb

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (R_y \times (\text{a.u.})^3)$		$CC_n (R_y \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
5.20	0	5.2	7.3 ₇	2.419 17.5	8.820 9.10	1.345×10^4	5.798×10^5
4.99	4.7 ₅	4.9 ₃	6.4 ₆	2.935 15.8	9.190 7.30	0.8549	1.024
4.78	12.5	4.6 ₇	5.8	3.629 14.2	9.683 5.64	0.5675	0.2983
4.57	25.1	4.4	5.2 ₄	4.574 12.7	10.34 4.09	0.3963	0.1200
4.36 ₅	45.2	4.1 ₇	4.8	5.948 11.4	11.27 2.67	0.2896	0.05965

表 5 Cs

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (R_y \times (\text{a.u.})^3)$		$CC_n (R_y \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
5.62 ₅	0	5.3	7.44	2.934 20.8	10.91 10.5	2.859×10^4	1.274×10^6
5.40	3.9 ₂	5.0 ₃	6.5	3.660 18.7	11.41 8.40	1.586	0.1896
5.17 ₅	10.4	4.7 ₄	5.8	4.554 17.0	12.05 6.44	0.9804	0.05180
4.95	20.8	4.4 ₇	5.2 ₅	5.814 15.3	12.93 4.63	0.6385	0.01945
4.72 ₅	37.5	4.2	4.7 ₇	7.798 13.7	14.23 2.94	0.4331	0.008909

表 6 Zn

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^3)$		$\text{CC}_n (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
2.31	0	9.9	8.9	-0.7625 16.2	8.455 7.15	0.9446×10^6	0.2843×10^6
2.30	6.9 ₆	9.9	8.8 ₇	-0.7782 16.0	8.441 7.00	0.9124	0.2662
2.29	14.3	9.9	8.8 ₄	-0.7943 15.8	8.426 6.80	0.8859	0.2506
2.28	22.1	9.9	8.8	-0.8107 15.7	8.412 6.65	0.8612	0.2365
2.27	30.4	9.9	8.8	-0.8318 15.5	8.391 6.48	0.9067	0.2352

表 7 Al

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^3)$		$\text{CC}_n (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
2.07 ₄	0	-14.8	18.7	-4.072 39.9	14.54 21.3	1.516×10^{-13}	0.9296×10^{12}
2.06 ₅	6.8	-15.4 ₆	18.4	-4.087 39.4	14.52 20.8	0.5253	0.5366
2.05 ₇	14.1	-16.1	18.1	-4.102 39.0	14.50 20.4	0.1804	0.3245
2.04 ₉	21.7	-16.7	17.8	-4.117 38.6	14.49 20.0	0.06525	0.2009
2.04 ₁	29.8	-17.4	17.6	-4.134 38.2	14.47 19.6	0.02167	0.1402

表 8 Pb

		n		$\frac{\alpha_s}{\alpha_0} (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^3)$		$C C_n (\text{Ry} \times (\text{a.u.})^n)$	
$r_s (\text{a.u.})$	P(kbar)	I	II	I	II	I	II
2.30	0	-0.123	-1.70	-11.54 122	24.39 83.7	0.4513	0.01220
2.29	3.7	-0.152	-1.79	-11.57 120	24.37 82.5	0.4187	0.009983
2.28 ₅	7.5	-0.183	-1.88 ₅	-11.61 119	24.35 81.1	0.3866	0.008058
2.27 ₆	11.5	-0.216 ₅	-1.98 ₆	-11.64 118	24.34 79.8	0.3554	0.006429
2.26 ₆	15.7	-0.251 ₆	-2.09	-11.68 117	24.32 78.5	0.3255	0.005071

らいて、このことは問題にしない。又 Z_n は非金属とアルカリ金属の中間的なやわらかさを示している。一方 $A\ell$ については、II の結果は、非金属とほぼ同じ n の値を示しているが、liquid range, 融解に際しての体積変化率, エントロピー変化の大きさ等多くの点で $A\ell$ はアルカリ金属にむしろ近い。又, $A\ell$ の I の結果及び Pb の結果 (I, II) はパラメーターの値が負になっていて物理的でない。従って、又前に得られた結果^{2)~3)} からいってもこれらの金属に対して理想三相モデルは単純なやり方では reference system として不適当である。(このような多価金属に対しては、擬ポテンシアルの方法自身もあまり良くないことも考えられる。§4 にこのことについて少し触れる。)

§4. まとめ

§2, §3 で得られた結果から、次のことが結論される。即ち、Lennard-Jones 系は、かたい斥力部分をもった理想三相モデルが、一方擬ポテンシアル・モデルの系 (アルカリ金属) は、やわらかい理想三相モデルが相当している。 Z_n はその中間にある。(C は他のパラメーターに比べて r_s の値による依存が強い。 $C = \epsilon \sigma^n$ とかけ、 n の値に非常に敏感である為である。) しかし $A\ell$, Pb に対しては適当な理想三相モデルは存在しない。これらの結論は、我々が不活性ガス及び金属の実測値を用いて解析して得られた

ことと、ほぼ同一である。^{2)~3)} ところで、§3 でイオンの配置による部分と、よらない部分とを別個に取り扱ったが、それは一つには、イオンの配置によらない項(つまり電子の項)を Kac ポテンシャルで近似した場合、その α_0 の体積の依存のしかたが、イオンの配置による部分を (soft-core) + (Kac ポテンシャル) で近似したときのパラメーター n , C , α_s の体積の依存のしかたよりも大きいのではなかろうかと考えたからであった。しかし結果は必ずしもそうはなっていない。従ってその意味では、この分離は本質的ではないようである。

最後に、擬ポテンシャル・モデルが現実の簡単な金属に対して、どの程度良いモデルであるかを、 $T=0$ の状態に限って若干しらべてみよう。簡単な金属について、凝集エネルギー、圧縮率の計算値と実験値とを第9表に示す。($P=0$) 又第2~7図に状態方程式 ($T=0$) を示す。実線は計算値である。○印は Bridgman の実測値²¹⁾ であるが、文献(7)の図から読みとった値も用いてある。図2の点線は、shock wave の実験データで、文献(7)の図から読みとった。2~7図から見る限り、擬ポテンシャルの方法は、アルカリ金属、Znについては非常に良く、Al, Pb等の多価金属に対してはあまり良くないことが分る。

表9 基底エネルギーと圧縮率 ($P=0$) の計算値と実験値の比較

	(Ry/ ion)		(K Bar)	
	W_p	実験値 ^{a)}	B_p	実験値 ^{b)}
Na	-0.463	-0.460	63.5	64.1
K	-0.383	-0.390	29.1	28.6
Rb	-0.359	-0.366	29.4	—
Cs	-0.336	-0.345	24.0	—
Zn	-1.857	-2.10	542	588
Al	-4.01	-4.14	536	714
Pb	-6.48	-7.16	321	435

a) From table II of Ref. (20)

b) From table 1.2 of physics of metals ed. by Ziman (Cambridge, 1969), p. 44.

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシアル, 及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシアル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

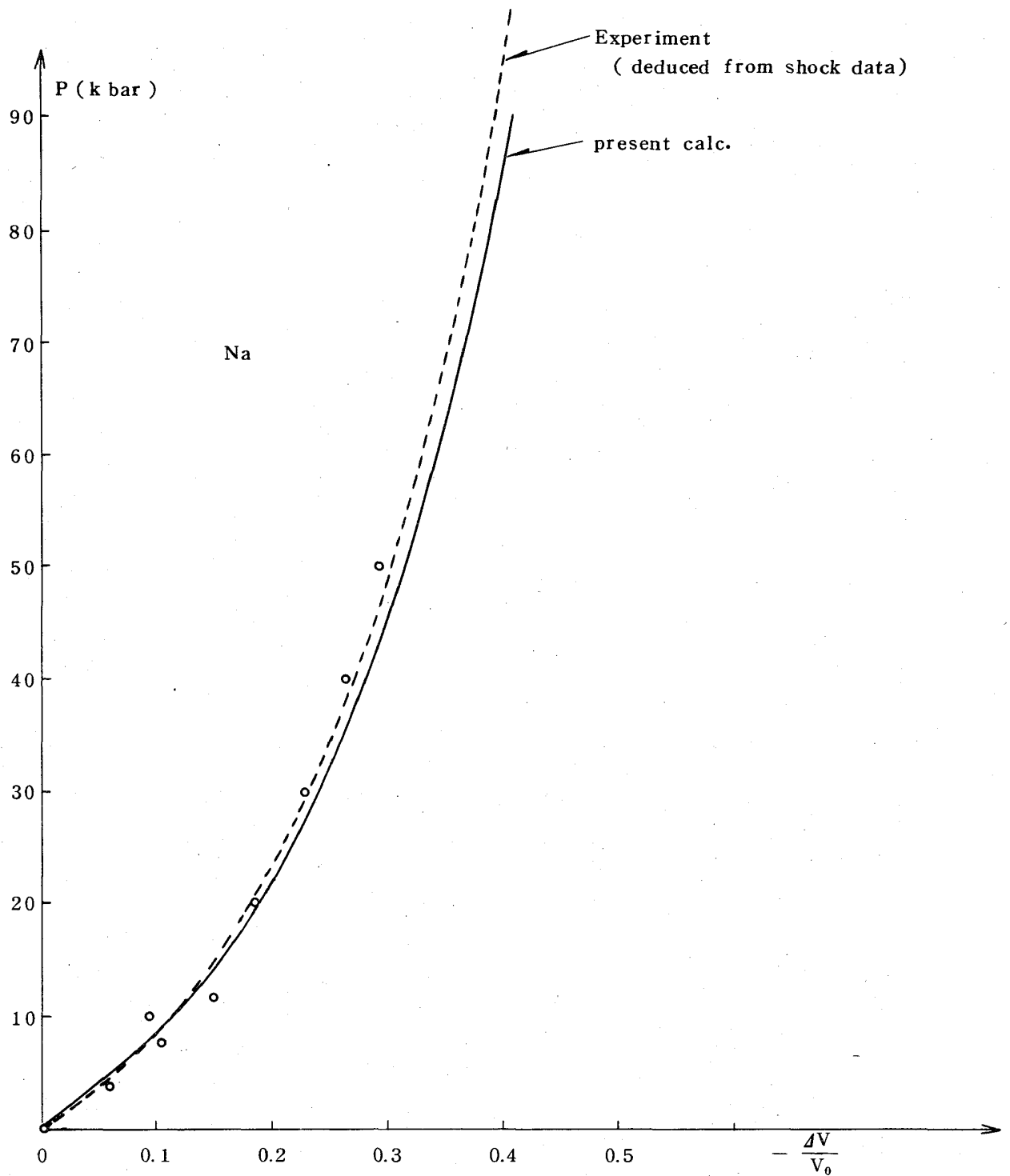


図 2 擬ポテンシアル・モデルから得られる状態方程式
($T=0$, Na)。実線は計算値, \circ は Bridgman
の実験値, 点線は shock wave による実験値。図
3 ~ 7 も同じ。

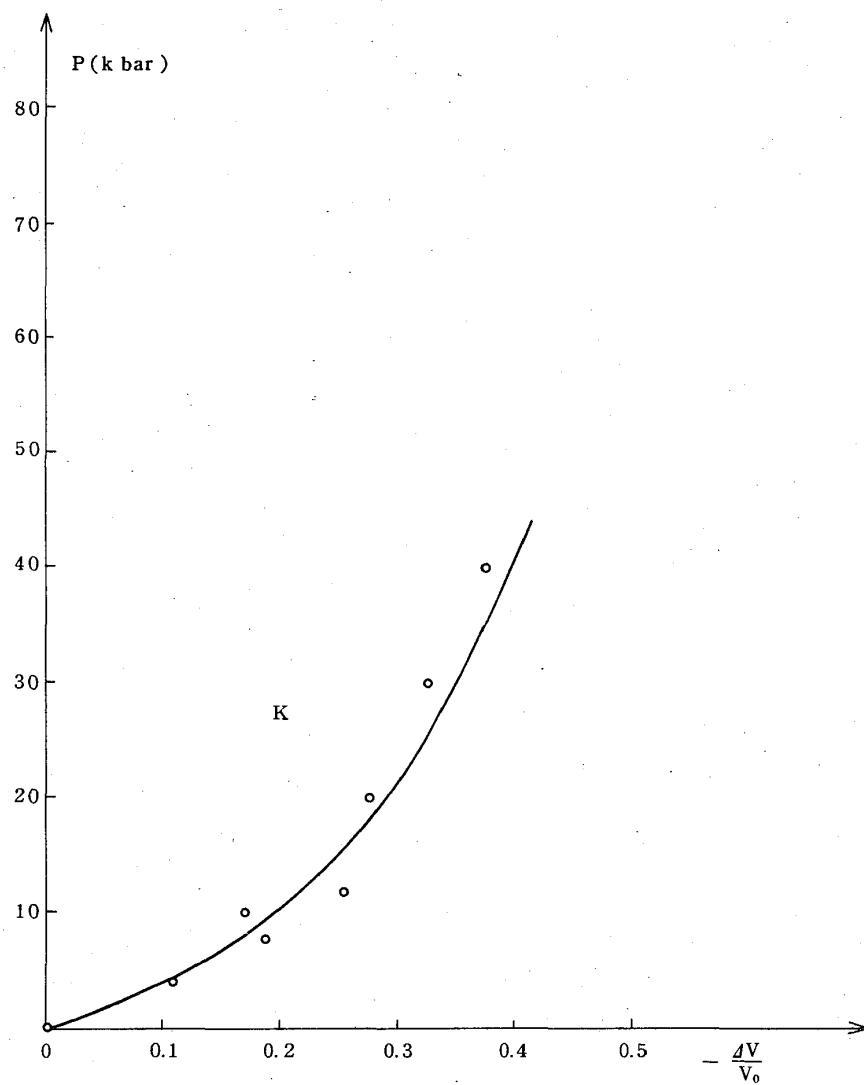


図 3

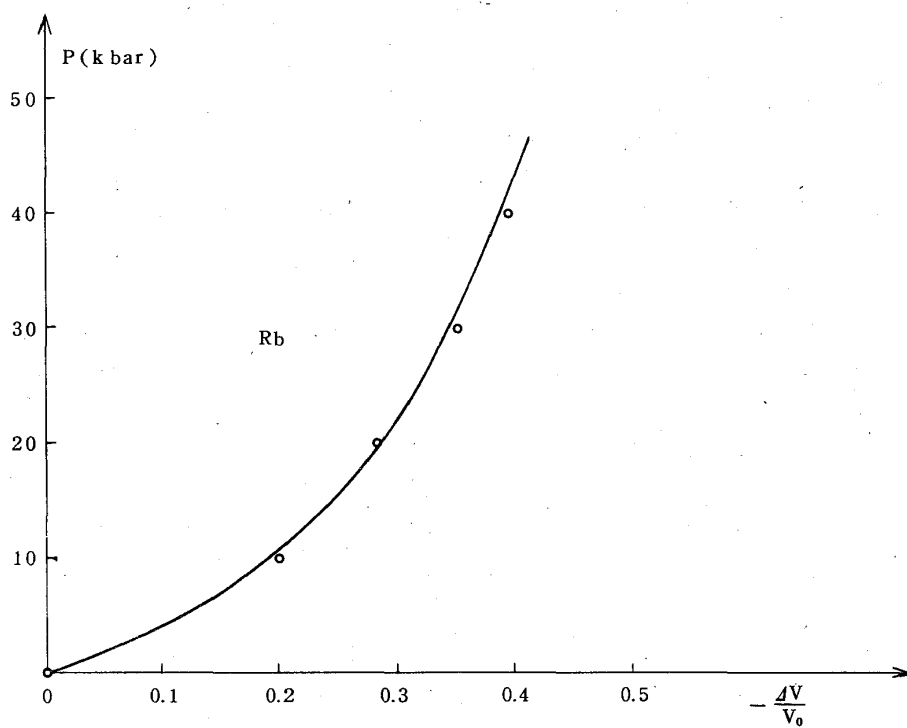


図 4

与えられた相互作用 (Lennard-Jonesポテンシャル, 及び擬ポテンシャル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシャル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

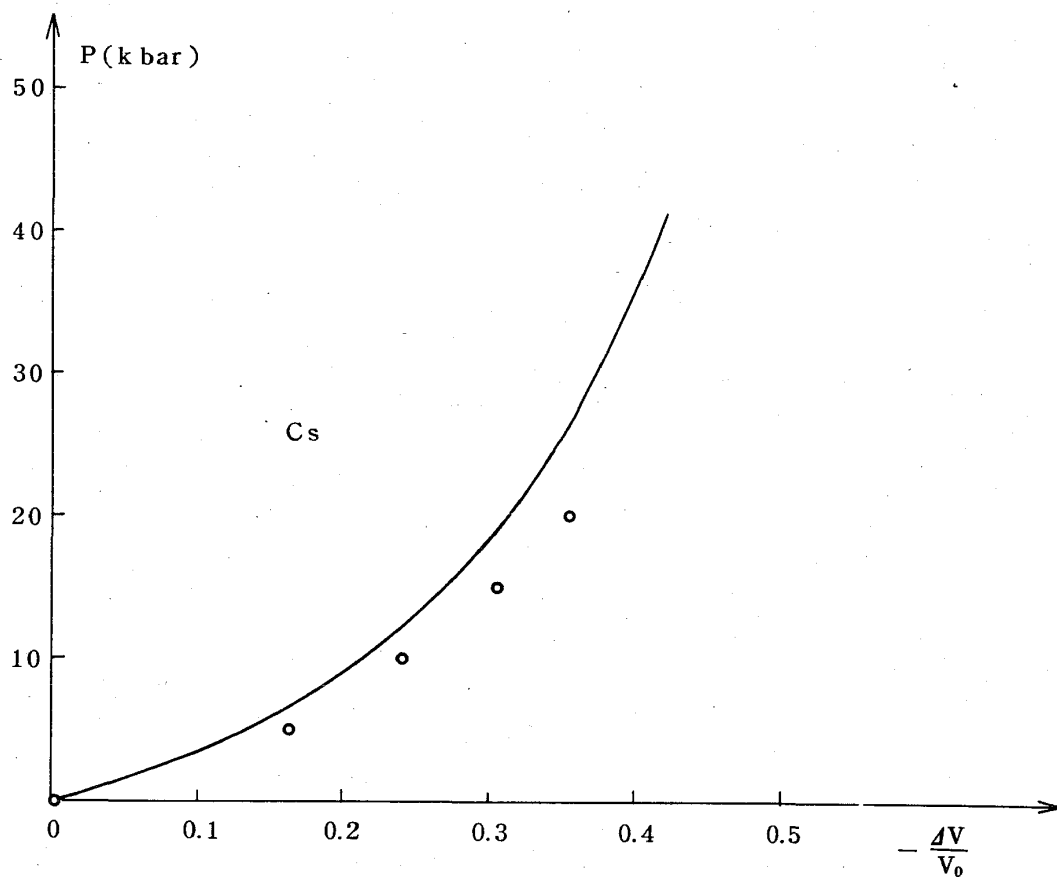


図 5

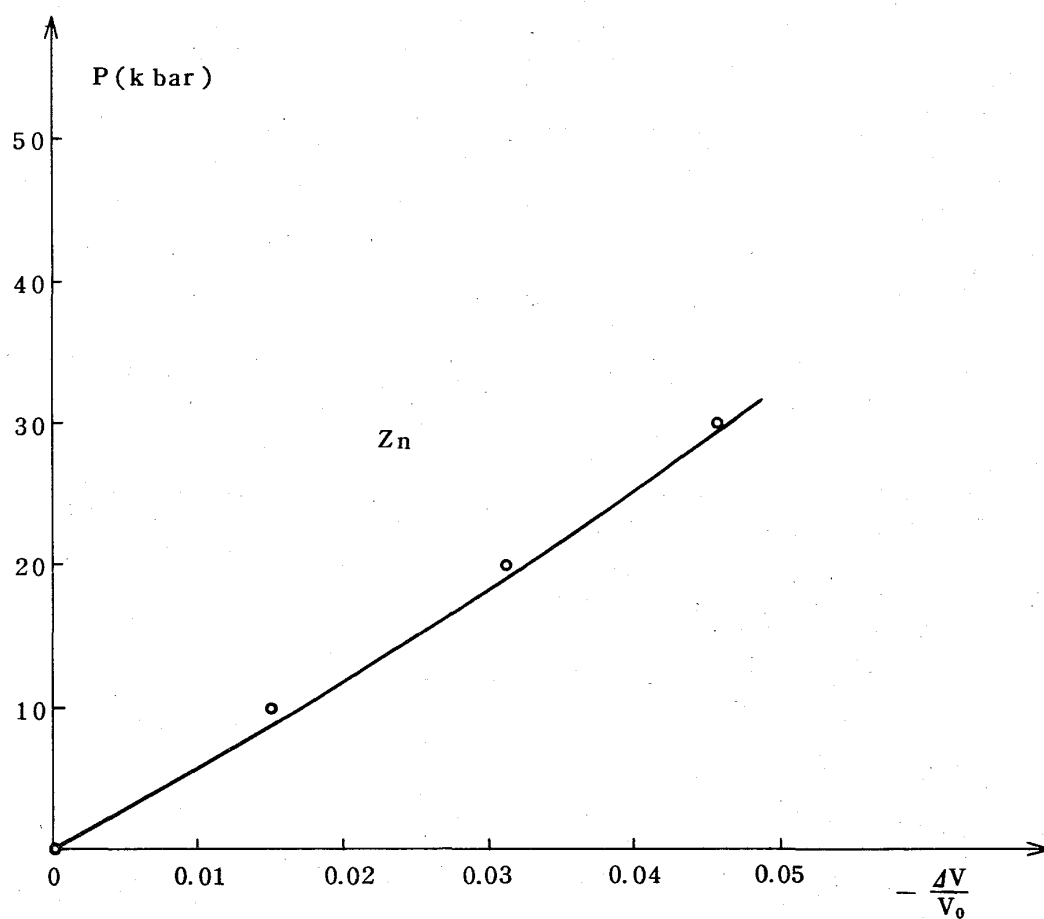


図 6

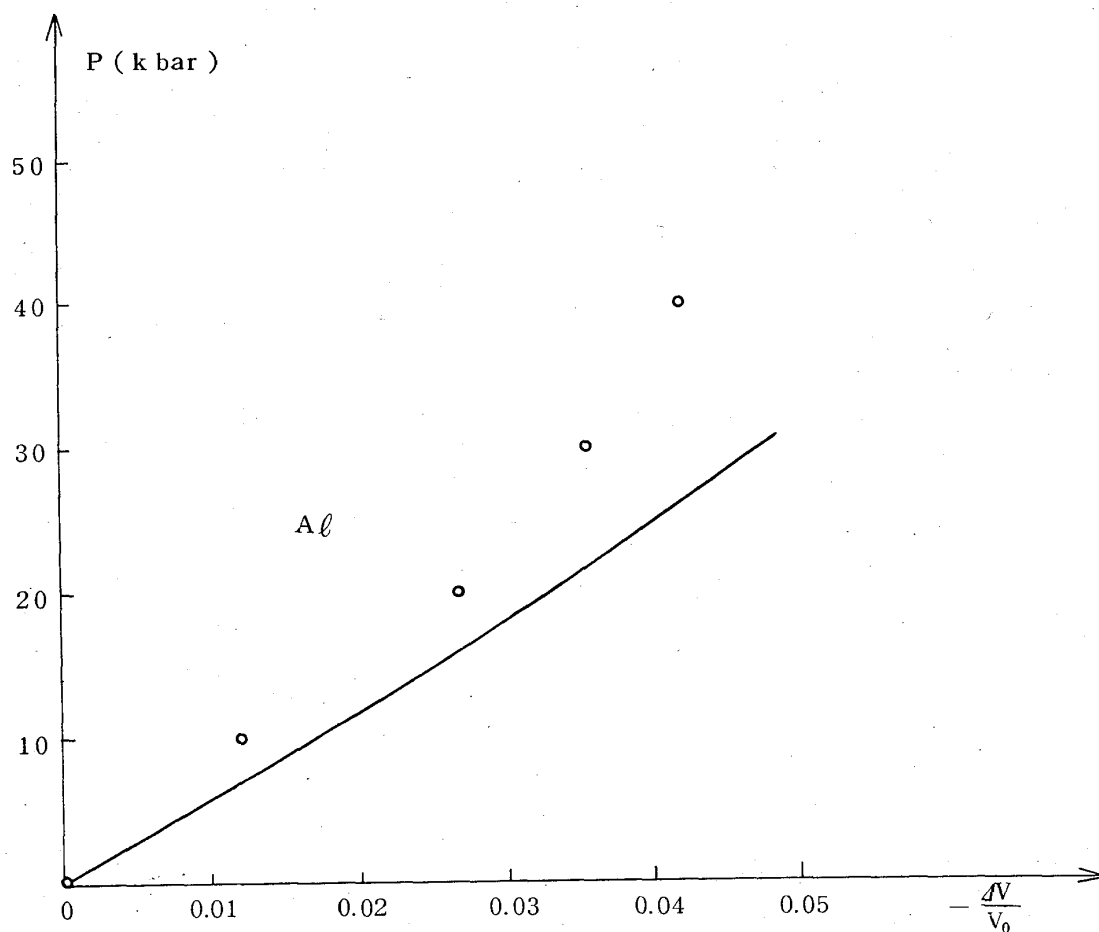


図 7

本研究に際して、有意義な議論を下さいました松田先生に深く感謝致します。又計算機プログラムの一部をお貸し下さいました小川泰氏にお礼申し上げます。

文 献

- (1) Matsuda, H.: Prog. Theor. Phys. **42**, 140 (1969).
- (2) Hiwatari, Y. and Matsuda, H.: Prog. Theor. Phys. **47**, 741 (1972).
- (3) Matsuda, H. and Hiwatari, Y.: Preprint (1972).
- (4) Krant, E. A. and Kennedy, G. C.: Phys. Rev. Letters **16**, 608 (1966); Phys. Rev. **151**, 668 (1966).
- (5) Kac, M.: Phys. Fluids **2**, 8 (1959).
Kac, M. Uhlenbeck, G. E. and Hemmer, P. C.: J. Math. Phys. **7**, 216 (1963).
- (6) Harrison, W.: Pseudo potentials in the Theory of Metals, New York: W. A. Benjamin Inc., 1966; Ziman, J. M. ed.: The physics of Metals 1. Electron, Great Britain: Cambridge Univ. Press, 1969.
- (7) Stroud, D. and Ashcroft, N. W.: Phys. Rev. B **5**, 371 (1972).
Hasegawa, M. and Watabe, M.: J. Phys. Soc. (Japan) **32**, 14 (1972).

与えられた相互作用 (Lennard-Jones ポテンシアル, 及び擬ポテンシアル理論に基づいた有効イオン-イオンポテンシアル) をもつ系と理想三相モデルの系との関係

- (8) Schiff, D.: Phys. Rev. **186**, 151 (1969).
- (9) Ashcroft, N. W. and Lekner, J.: Phys. Rev. **145**, 83 (1966).
- (10) Longuest-Higgins, H. C. and Pople, J. A.: J. Chem. Phys. **25**, 884 (1956).
- (11) Anderson, H. C., Chandler, D. and Weeks, J. D.: J. Chem. Phys. **56**, 3812 (1972).
- (12) Verlet, L. and Weis, J.-J.: Phys. Rev. **5**, 939 (1972).
- (13) Alder, B. J. and Wainright, T. E.: J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957); **33**, 1439 (1960). Alder, B. J. and Hoover, W. G.: Physics of Simple Liquids, ed. by Temperley, H. N. V., Rowlinson, J. S. and Rushbrooke, G. S., Amsterdam: North-Holland, 1968. Chapter 4. Alder, B. J., Gass, D. M. and Wainright, T. E.: J. Chem. Phys. **53**, 3813 (1970). Alder, B. J. and Hecht, C. E.: J. Chem. Phys. **50**, 2032 (1969).
- (14) Hoover, W. G., Ross, M., Johnson, K. W., Henderson, D., Barker, J. A. and Brown, B. C.: J. Chem. Phys. **52**, 4931 (1970).
- (15) Hansen, J. P.: Phys. Rev. **2**, A221 (1970).
- (16) Hiwatari, Y., Ogawa, T., Ogita, N., Matsuda, H. and Ueda, A.: 物性研究. **18** (1972) to be published.
- (17) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquids, New York: John Wiley & Sons, 1954. p. 1040.
- (18) Ashcroft, N. W.: Phys. Letters **23**, 48 (1966); J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) **1**, 232 (1968).
- (19) Kleinman, L.: Phys. Rev. **160**, 585 (1967).
- (20) Ashcroft, N. W., Langreth, D. C.: Phys. Rev. **155**, 682 (1967).
- (21) Bridgman, P. W.: Proc. Am. Acad. Arts Sci. **76**, 55, 71 (1948); **74**, 425 (1942); The Physics of High Pressure, London: G. Bell and Sons, Ltd., 1952.